УДК 621.039.33:541.183.12

РАЗДЕЛЕНИЕ ИЗОТОПОВ И ИОНОВ С БЛИЗКИМИ СВОЙСТВАМИ В ОБМЕННЫХ ПРОЦЕССАХ С ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМ ОБРАЩЕНИЕМ ПОТОКОВ ФАЗ

А.П. Вергун, И.А. Тихомиров, Л.И. Дорофеева

Томский политехнический университет
E-mail: chair23@phtd.tpu.edu.ru

Представлены результаты теоретических и экспериментальных исследований по обменному разделению изотопов и ионов. Обращение потоков фаз в обменной системе проводится при электромиграционном замещении изотопных и ионных форм в процессе электродиализа.

Проведение комплексных теоретических и экспериментальных исследований процессов изотопного разделения имеет важное научное и практическое значение, обусловленное потребностями атомной промышленности. Исследования в области изотопного обмена направлены на изучение новых эффективных способов разделения, разработку новых технологий разделения изотопов и ионов с близкими свойствами.

Нами рассмотрены особенности разделения изотопов и ионов щелочных элементов при обмене в двухфазной системе ионит-раствор. Разделение изотопов обменными способами на твёрдофазных катионитах в колоннах с использованием противоточного режима движения фаз предполагает разработку узла обращения потоков фаз, при этом возникает несколько задач, которые необходимо совместно решить. Это регенерация катионита, использованного в процессе обмена, для извлечения из него целевого изотопа, перевод выделенного изотопа в фазу раствора для его последующего использования на стадиях разделения.

При большом числе разработанных конструкций ионообменных противоточных аппаратов электрохимический способ обращения потоков при движущемся слое ионита остаётся не исследованным. Здесь возможны два способа проведения процесса: с использованием шестикамерного аппарата, состоящего из двух трехкамерных, или организация одновременного замещения обогащённой фракции зоной, обеднённой по выделяемому изотопу, в трехкамерном электродиализаторе.

В первом случае замещающими ионами служат ионы водорода, выделяющиеся на аноде первого электродиализатора, а в соединённом последовательно втором электродиализаторе эти ионы вновь замещаются ионами обеднённой фракции раствора из третьей камеры электродиализатора (см. рис. 1), таким образом, поступивший в пятую камеру электродиализатора катионит вначале переводится в водородную форму, затем подаётся во вторую камеру, в которой вновь переводится в литиевую, но уже обеднённую по лёгкому изотопу форму. В раствор четвёртой камеры переходит обогащённый литий. Чтобы избежать потерь по веществу, предусмотрена анионитовая мембрана, разделяющая третью и четвёртую камеры электродиализатора. Отбор целевого продукта производится из четвёртой камеры.

Такой вариант не требует специального учёта времени прохождения зоной камеры электродиализатора, а также времени движения концентрационного фронта. Однако необходимы дополнительные затраты на транспортировку катионита между камерами аппарата, а также сложно провести автоматизацию при учёте процессов, происходящих в ионообменной колонне, откуда поступает раствор.

В случае одновременного замещения зоны одной изотопной концентрации на другую, упрощается аппаратурное оформление процесса (см. рис. 2), сокращаются потери энергии на транспортировку ионита и раствора между соседними камерами.

В дальнейшем обменный разделительный процесс был организован таким способом, что, пройдя обменную колонну, обогащённый по лёгкому изотопу катионит, поступает в электродиализный аппарат, где под действием электрического поля [2–4] зона более подвижного изотопа бинарной смеси из фазы ионообменника через катионитовую мембрану мигрирует в катодное отделение установки (рис. 2). Катионит при этом насыщается изотопом с меньшей подвижностью из анодной камеры аппарата и затем далее вновь поступает в обменную колонну.

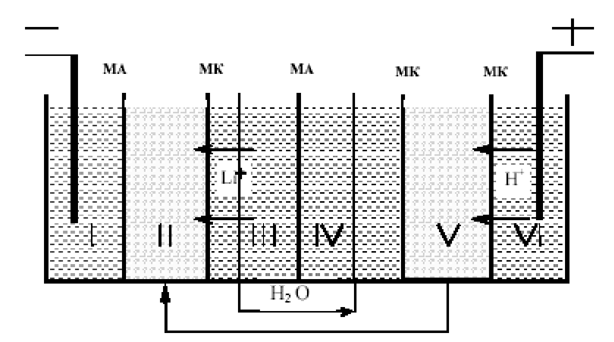


Рис. 1. *Схема шестикамерного (I–VI) электродиализатора: МА, МК – анионитовая, катионитовая мембраны*

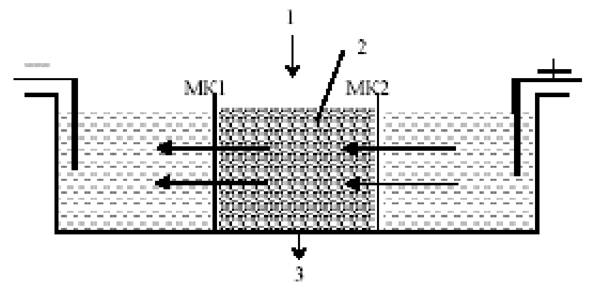


Рис. 2. *Схема электродиализатора: 1, 3) соответственно вход и выход ионита из средней камеры электродиализатора, 2) ионит, МК1 и МК2 - катионитовые мембраны*

При осуществлении данного процесса возникает вопрос о чёткости границы между ионами с различной степенью изотопного обогащения, т.е. осложняется ли процесс возможным "размытием" фронта, поэтому исследования проводились в двух направлениях:

– экспериментальное изучение движения границы, разделяющей два вида ионов;
– оценка перемещения границы зоны между ионами одного вида с различным изотопным обогащением по средней камере электродиализатора.

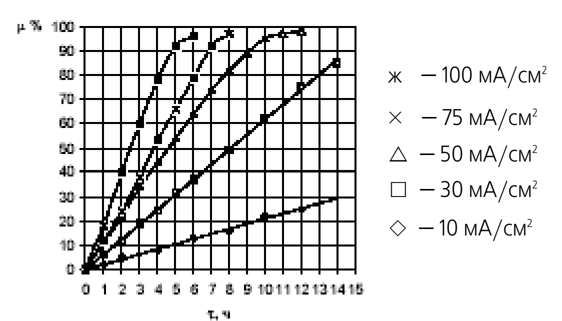


Рис. 3. *Изменение степени замещения ионов в зависимости от времени процесса регенерации*

Изменение степени замещения (μ) ионов Li^+ – H^+ при плотности тока от 10 до 100 мА/см² и ёмкости ионита 5 мг-экв/г представлено на рис. 3.

Достигнутая степень замещения составила 96...98 %, что является достаточным для организации непрерывного процесса разделения.

Проведено моделирование электроионитного процесса замещения разных ионных и изотопных форм в процессе электродиализа в системе неорганический катионит – раствор. Рассмотрим процессы, протекающие в электродиализаторе. В основе электромиграционного метода разделения лежат различия в скоростях движения разделяемых компонентов в электрическом поле в зависимости от величины заряда и ионного радиуса. Если допустить [5], что ионы имеют сферическую форму, то для определения их подвижности (u) в растворе можно использовать формулу Стокса:

$$u = \frac{ze\Delta\varphi}{6\pi r\eta}.$$

Здесь e – заряд электрона, z – число элементарных зарядов, $\Delta\varphi$ – градиент электрического потенциала, r – радиус частицы, η – коэффициент вязкости. При этом подвижность ионов однозначно связана с коэффициентом диффузии (D_i) уравнением Нернста-Эйнштейна:

$$u_i = \frac{D_i zF}{RT},$$

здесь F – число Фарадея.

Электрический режим работы электродиализатора может быть определён при заданной временной зависимости либо тока $i(\tau)$, либо напряжения $U(\tau)$.

Выражение для плотности тока, с учётом того, что концентрация раствора низка, имеет вид [2]:

$$\frac{i}{F} = (C_A u_A + C_B u_B)E = C_E(J_A u_A + J_B u_B)E, \quad (1)$$

где C_A, C_B – концентрации ионов A и B; C_E – ёмкость ионита; u_A, u_B – подвижности ионов A и B; J_A, J_B – доли ионов A и B; E – напряжённость электрического поля.

Если отношение подвижностей ионов не зависит от состава ионита, тогда однократный коэффициент разделения α можно выразить как через отношение скоростей электромиграции, так и через отношение подвижностей:

$$\frac{u_A}{u_B} = \alpha = \text{const}. \quad (2)$$

За время τ через единичную площадь мембраны пройдёт количество ионов A, равное:

$$dq_A = C_A u_A E d\tau, \quad (3)$$

тогда уравнение материального баланса для зернистого слоя в одномерном случае запишется в виде:

$$-\frac{\partial}{\partial\tau}\int_0^L C_A dx = \frac{dq_A}{d\tau}\Big|_{x=L} - \frac{dq_A}{d\tau}\Big|_{x=0},$$

$$\frac{dq_A}{d\tau}\Big|_{x=0} = 0,$$

т.к. C_A не зависит от x, то уравнение упрощается:

$$dq_A = -L \cdot dC_A. \quad (4)$$

С учётом уравнений (1–3), получим выражение:

$$\frac{dq_A}{d\tau} = \frac{J_A\alpha}{J_A\alpha + J_B}. \quad (5)$$

Подставляя (4) в (5) и учитывая, что $q = \int_0^\tau \frac{id\tau}{F}$,

находим выражение (6), определяющее количество электричества (Q), прошедшее через систему за время τ:

$$Q = \frac{q}{LC_E}. \quad (6)$$

Тогда уравнение, описывающее кинетическую кривую процесса замещения, будет иметь вид

$$Q = \mu - \frac{1}{\alpha}[\ln(1-\mu) + \mu], \quad (7)$$

где μ – степень замещения ($\mu = 1 - J_A$).

Удельная электропроводность определится как:

$$æ(\mu) = FC_E u_A \beta(\mu), \quad (8)$$

$$\beta(\mu) = \left[1 + \frac{1-\alpha}{\alpha}\mu\right]. \quad (9)$$

Электрическое сопротивление R зависит от площади поперечного сечения аппарата S и удельной электропроводности слоя ионита, длина которого изменяется в пределах от 0 до L:

$$R = \frac{1}{S}\int_0^L \frac{dx}{æ}.$$

Из выражений (8, 9) получаем:

$$R = \frac{L}{Sæ(\mu)} = \frac{L}{SFC_E uA\beta(\mu)} - \frac{R_0}{\beta(\mu)},$$

где R_0 – сопротивление слоя ионита.

Выражение для плотности тока будет иметь вид:

$$i = \frac{Uæ(\mu)}{L}, \quad (10)$$

Мощность W, отнесённая к единице площади поперечного сечения аппарата S:

$$\frac{W}{S} = iU. \quad (11)$$

При этом количество использованной электроэнергии на единицу площади определится из выражения:

$$\frac{A}{S} = \int_0^{\tau} \frac{W}{S} d\tau = \int_0^{\tau} \frac{W}{S} \frac{d\tau}{d\mu} d\mu \ , \qquad (12)$$

где $\frac{d\tau}{d\mu}$ определяется с помощью уравнения кинетики (7):

$$\frac{d\tau}{d\mu} = \frac{LFC_E}{i(\mu)} \cdot \frac{dQ}{d\mu}. \qquad (13)$$

Работа, затраченная на каждый замещённый мг-экв. ионов A [2]:

$$\sigma = \frac{A}{Sq_A} = \frac{A}{SLC_E \mu}, \qquad (14)$$

$$q_A = \int_0^{\tau} C_A(L,\tau) u_A E d\tau = LC_E \mu. \qquad (15)$$

Основные зависимости, описывающие электрохимический процесс замещения зоны, обогащённой по лёгкому изотопу, зоной, обеднённой фракции по выделяемому компоненту, можно получить с помощью уравнений (10–15).

Некоторые режимы работы электродиализатора рассмотрены в статье [3]. Так, например, при $U =$ const, получаем время процесса:

$$\tau = \frac{L^2}{Uu_A} \cdot \ln \frac{1}{1-\mu},$$

для достижения степени замещения μ.

Однако при $\frac{q}{LC_E} < \alpha$ время процесса определится как:

$$\tau = \frac{L^2}{Uu_A} \cdot \frac{\alpha}{6}(5+\alpha^3).$$

Рассмотрим процесс электрохимической регенерации при движении ионов, во время которого замещаемый ион A и замещающий ион B образуют фронт волны.

Фронтальное движение может возникнуть тогда, когда впереди быстрых ионов есть медленные, т.е. при условии $\alpha \leqslant 1$, см. выражение (2). Тогда для плотности электрического тока можно записать уравнение [3]:

$$\frac{i}{F} = C_E(J_A \vec{u}_A + \ J_B \vec{u}_B). \qquad (16)$$

Условие электронейтральности:

$$J_A + J_B = 1. \qquad (17)$$

Уравнение материального баланса [2] для ионов A:

$$\frac{\partial J_A}{\partial \tau} = -\mathrm{div}(J_A \vec{u}_A). \qquad (18)$$

Уравнение сохранения заряда:

$$\mathrm{div}\, \vec{r} \ = 0. \qquad (19)$$

В одномерном случае решения системы (2, 16–19) даёт уравнение, описывающее распределение концентрации ионов A:

$$\frac{\partial J_A}{\partial \tau} = \frac{i}{FC_E} \frac{\partial}{\partial x} \left\{ \frac{\alpha J_A}{1-(1-\alpha)J_A} \right\}.$$

$J_A = \frac{C_A}{C_E}$, при $J_A =$ const получим расчётное уравнение для определения скорости движения фронта:

$$\frac{\partial J_A}{\partial \tau} = -\frac{i}{FC_E} \left\{ \frac{\alpha(1-[1-\alpha]J_A) + \alpha[1-\alpha]J_A}{\langle 1-(1-\alpha)J_A \rangle^2} \right\} =$$

$$= -\frac{i}{FC_E} \left\{ \frac{\alpha}{\langle 1-(1-\alpha)J_A \rangle^2} \right\}.$$

Таким образом: $$X_0^2 = -\frac{i}{FC_E} \frac{\alpha}{\langle 1+(1-\alpha)J_A \rangle^2} \qquad (20)$$

где $X_0^2 = V$ – скорость движения точки фронта.

В выражении (20) минус указывает на уменьшение концентрации замещаемых ионов в процессе вытеснения зоной, обеднённой по лёгкому изотопу.

Определены скорости перемещения концентрационного фронта по длине межмембранного пространства электродиализного аппарата (рис. 4). Так, например, при отношении подвижностей изотопов 1,01 (изотопы лёгких щелочных элементов) скорость движения зоны [1] составляет 4...8 см/ч в зависимости от плотности тока, оптимальным является интервал 150...300 мА/см². С учетом этого найдены оптимальные условия электропитания электродиализатора и конструкционные особенности аппарата.

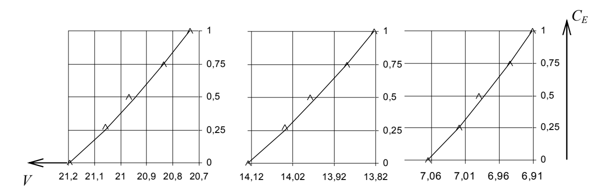


Рис. 4. *Движение концентрационного фронта по длине межмембранного пространства при i=150 мА/см²*

Скорость движения фронта концентрационной волны по средней камере электродиализатора также во многом зависит от ионообменной ёмкости ионообменника и pH раствора. Анализ сравнительных показателей работы электродиализатора при изменении pH среды показывает, что процесс разделения целесообразно проводить в щелочной среде, где ниже затраты электроэнергии (см. таблицу).

Таблица. *Сравнительные показатели работы электродиализатора в зависимости от вида ионообменной системы при I = 6 A, i = 150 мА/см²*

Показатели работы электродиализатора	Ионообменная система:	
	Катионит-гидроокись	Катионит-соль металла
U, В	15	25,5
R, Ом	2,6	4,25
æ, (Ом$^{-1}$ • см$^{-1}$)	0,05	0,03
σ, Вт • ч/мг-экв.	0,289	0,724

Из полученных результатов следует, что двухфазная ионообменная система может быть использована как среда для электромиграционного разделения, так и эффективное средство обращения потоков фаз, что расширяет области практического применения электроионитных процессов. Применение разделительных установок с электрохимическим обращением потоков фаз [6] перспективно для процессов разделения изотопов, ионов с близкими свойствами и тонкой очистки веществ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Вергун А.П., Дорофеева Л.И., Вергазов К.А. Электрорегенерация ионита при разделении изотопов в обменных противоточных колоннах // Перспективные материалы, технологии, конструкции: Сб. науч. тр. под ред. проф. В.В. Стацуры. — Красноярск, 1999. — В. 5. — С. 190—191.
2. Волжинский А.И., Константинов В.А. Регенерация ионитов. — Л.: Химия, 1990. — 240 с.
3. Гнусин Н.П., Гребенюк В.Д., Мишагин В.А. Электрохимическая регенерация ионообменных колонн // Электрохимия. — 1973. — Т. 9, № 1. — С. 111—115.
4. Гребенюк В.Д. Электродиализ. — Киев: Техника, 1972. — 158 с.
5. Москвин Л.Н., Гурский В.С. Перенос водорода через биполярный диффузионный электрод в щелочных растворах // Электрохимия. — 1984. — № 5. — С. 620—624.
6. Тихомиров И.А., Вергун А.П., Дорофеева Л.И. Электроионитные процессы в двухфазных системах неорганический ионит-раствор / Том. политехн. ун-т. — Томск, 2001. — 18 с. — Деп. в ВИНИТИ 28.03.01, № 757 — В2001.

УДК 621.384.8:621.762